



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 199 60 104 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 60 104.6
⑯ Anmeldetag: 14. 12. 1999
⑯ Offenlegungstag: 21. 6. 2001

⑯ Int. Cl.⁷:
C 08 J 3/28
C 08 L 67/00
C 08 L 77/00
// C08K 7/14(C08J
3/20,C08L 23:02)C08L
25:06,27:06,33:06,
51:06,59:00,69:00,
71:02,79:08

DE 199 60 104 A 1

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Joachimi, Detlev, Dr., 47800 Krefeld, DE; Elschner,
Andreas, Dr., 45479 Mülheim, DE; Botzen, Manfred,
47829 Krefeld, DE; Krause, Frank, 51469 Bergisch
Gladbach, DE; Magerstedt, Herbert, 47445 Moers,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Laserdurchstrahlschweißbare thermoplastische Formmassen
⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft dunkel eingefärbte
thermoplastische Formmassen und daraus gefertigte
Formteile, die im Wellenlängenbereich von 700 bis 1200
nm zumindest in spektralen Teilbereichen lasertransmit-
tierend sind und durch Laserdurchstrahlschweißen mit
laserabsorbierenden Formteilen verschweißt werden
können.

DE 199 60 104 A 1

DE 199 60 104 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft dunkel eingefärbte thermoplastische Formmassen und daraus gefertigte Formteile, die im Wellenlängenbereich von 700 bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen lasertransmittierend sind und durch Lasedurchstrahlschweißen mit laserabsorbierenden Formteilen verschweißt werden können.

Für die Verschweißung von Kunststoffformteilen existieren verschiedene Verfahren (Kunststoffe 87, (1997), 11, 1632–1640). Voraussetzung für eine stabile Schweißnaht ist im Falle der weit verbreiteten Verfahren des Heizelementschweißens und des Vibrationsschweißens (z. B. von Kfz-Saugrohren) ein ausreichendes Erweichen der Verbindungspartner in der Kontaktzone vor dem eigentlichen Fügeschritt.

Beim Zusammenpressen der Schweißpartner ist es für die Festigkeit der zu bildenden Schweißnaht entscheidend, dass der hierfür aufgewendete Druck in einem bestimmten, optimalen Bereich liegt. Er sollte nicht zu groß sein, da sonst zu viel Schmelze aus der Kontaktzone herausgepresst wird, darf aber auch nicht zu klein sein, da es sonst ebenfalls zu Schwachstellen in der Schweißnaht kommt. Dies hat u. a. seine Ursache darin, dass bei vielen technischen Teilen, die miteinander verschweißt werden sollen, eine 100%ige Passgenauigkeit nicht erreicht werden kann. Durch genügend hohen Anpressdruck kann nun zwar Kontakt der Formteilehälften über die gesamte Schweißnaht erzielt werden, die lokal unterschiedlichen Druckverhältnisse führen jedoch zu unterschiedlich starkem Ausfließen von Schmelze aus der Schweißnaht und damit zu lokal unterschiedlich hohen Festigkeiten. Eine Verringerung des Problems ist zum Beispiel durch Erhöhung der Schmelzeviskosität möglich (EP-A 0 685 528), was ein geringeres Ausfließen der Schmelze aus der Fügezone bedingt.

Als alternative Methode zum Vibrationsschweißen und Heizelementschweißen findet das Lasedurchstrahlschweißen, insbesondere mit Diodenlaser in letzter Zeit immer stärkere Verbreitung. Grundlage des Laserstrahlschweißens von Kunststoffen ist die Strahlungsabsorption in der Formmasse. Reine Polymere sind für Laserstrahlung weitgehend transparent bzw. transluzent, d. h. sie absorbieren nur schlecht. Durch Pigmente, Füll- bzw. Verstärkungsstoffe und Additive kann die Absorption und damit die Umwandlung von Laserlicht in Wärme gesteuert werden.

Grundlegende Prinzipien des Lasedurchstrahlschweißens sind in der Fachliteratur beschrieben (Kunststoffe 87 (1997) 3, 348–350; Kunststoffe 88 (1998) 2, 210–212; Kunststoffe 87 (1997) 11, 1632–1640; Plastverarbeiter 50 (1999) 4, 18–19; Plastverarbeiter 46 (1995) 9, 42–46).

Voraussetzung für die Anwendung des Laserstrahlschweißens ist, dass die vom Laser emittierte Strahlung zunächst einen Fügepartner, der für Laserlicht der eingesetzten Wellenlänge ausreichend transparent ist, durchdringt, und dann vom zweiten Fügepartner in einer dünnen Schicht von einigen 100 µm absorbiert und in Wärme umgewandelt wird, die zum Aufschmelzen in der Kontaktzone und letztlich zur Verbindung beider Fügepartner durch eine Schweißnaht führt.

Im Bereich der Wellenlänge der für das Thermoplastschweißen üblicherweise eingesetzten Laser (Nd : YAG-Laser: 1060 nm; Hochleistungsdiodenlaser: 800 bis 1000 nm) sind teilkristalline Thermoplaste wie Polyamide, z. B. Polyamid 6 (PA6) und Polyamid 66 (PA66), oder Polyester, z. B. Polybutylenphthalat (PBT) und Polyethylenphthalat (PET), weitgehend transparent bzw. lasertransluzent.

Wenn im folgenden die Begriffe lasertransparent und laserabsorbierend verwendet werden, beziehen sie sich immer auf den oben genannten Wellenlängenbereich. Es kommt jedoch durch die teilkristalline Morphologie zu mehr oder weniger starker Streuung des Laserlichtes, so dass ein großer Teil der Transmission auf den diffusen Anteil entfällt. Die Messung des Transmissionsvermögens für IR-Laserlicht erfolgt üblicherweise mit einem Spektralphotometer und einer integrierenden Photometerkugel. Diese Messanordnung detektiert auch den diffusen Anteil der transmittierten Strahlung. Es wird nicht nur bei einer Wellenlänge, sondern in einem Spektralbereich gemessen, der alle z. Zt. für den Schweißvorgang eingesetzten Laserwellenlängen umfasst.

Beeinträchtigt wird die Transmission von Laserlicht durch Bestandteile der thermoplastischen Formmassen, die Licht der entsprechenden Wellenlänge absorbieren. Dies sind insbesondere Ruß, aber auch andere Farbstoffe, Pigmente oder Füll- und Verstärkungsstoffe, z. B. Kohlenstofffasern. Für die erfolgreiche technische Anwendung des Lasedurchstrahlschweißens für die Verbindung von Formteilen aus thermoplastischen Formmassen ist also eine laserstrahlabsorbierende Formmasse und eine weitgehend laserstrahltransparente Formmasse erforderlich.

Für die laserabsorbierende Formmasse können z. B. im Falle von glasfaserverstärkten PA6-Compounds rußhaltige Formmassen eingesetzt werden. Derartige Formmassen werden z. B. üblicherweise auch für Saugrohre von Kraftfahrzeugverbrennungsmotoren, die im Vibrationsschweißverfahren gefügt werden, eingesetzt.

Falls die Absorption der Strahlung sehr oberflächennah erfolgt, was u. U. zu geringerer Schweißnahtfestigkeit führt, kann ggf. durch Reduzierung der Rußkonzentration eine Verbesserung erzielt werden (Kunststoffe 87 (1997) 3, 348–350).

In EP-A 0 751 865 wird ein Verfahren des Lasedurchstrahlschweißens beschrieben, bei dem ein erstes Werkstückteil mit einer Transmission von größer 60% mit einem zweiten Werkstückteil vernachlässigbarer Transmission verschweißt wird. Die geringe Transmission des Gehäusesockels wird dabei durch eine Pigmentierung mit 1% bis 2% Farbstoffe und für den Gehäusedeckel mit einer geringeren Farbmittelkonzentration, gegebenenfalls auch ohne Pigmentierung erzielt. Welche Pigmente bzw. Farbmittel geeignet sind, ist nicht beschrieben.

Prinzipiell ist also die Kombination von z. B. nicht eingefärbtem glasfaserverstärktem PA6 als lasertransparentem Partner mit einem mittels Ruß eingefärbten glasfaserverstärkten PA6 als laserabsorbierendem Partner eine Möglichkeit, um zu einer festen Verbindung von zwei Formteilen aus in diesem Falle glasfaserverstärkten PA6 zu gelangen.

Die Verbindung eines schwarzen (z. B. mittels Ruß eingefärbten laserabsorbierenden) mit einem farblosen bzw. weißen (nicht eingefärbten, lasertransparenten) Formteil ist jedoch für viele Anwendungen problematisch. Insbesondere bei Anwendungen mit hoher Temperaturbelastung ($T > 100^\circ\text{C}$), wie sie z. B. für Polyamidformteile im Automobilbereich typisch ist, kommt es bei nicht eingefärbten Formteilen sehr schnell zu einer unansehnlichen Vergilbung bis Verbräunung der Oberfläche, die aus ästhetischen Gründen unerwünscht ist.

Das am häufigsten zur Schwarzeinfärbung von technischen Thermoplasten verwendete Farbmittel ist Ruß, wobei Ruß zum Einsatz kommen, die über verschiedene Verfahren hergestellt werden und unterschiedliche Korngrößenverteilung haben.

DE 199 60 104 A 1

lungen bzw. spezifische Oberflächen besitzen. Die Verwendung von Rußen ist für die Schwarzeinfärbung deutlich kostengünstiger als organische oder anorganische Farbmittel.

In vielen Fällen wirkt sich die Einfärbung mit Rußen oder anorganischen Pigmenten jedoch negativ auf mechanische Eigenschaften von technischen Thermoplasten, insbesondere auf die Zähigkeit, gemessen z. B. als Izod-Schlagzähigkeit nach ISO 180 1C, aus.

In manchen technischen Thermoplasten, z. B. in Polyamid 6 und Polyamid 66 wirken Ruße außerdem als Nukleierungsmittel, d. h. der Ruß wirkt als Kristallisationskeim in der Polyamidschmelze und fördert somit die Kristallisation. Beschleunigte Kristallisation führt jedoch häufig zu einer Verschlechterung der Oberflächenqualität, insbesondere bei im Spritzgießverfahren hergestellten Formteilen. Deshalb wird in thermoplastischen Formmassen häufig eine möglichst geringe Konzentration an Ruß eingesetzt. Glasfaserverstärkte Polyamid-6-Formmassen weisen aber auch bei sehr geringen Anteilen an Ruß (<0,2%) noch eine so geringe Transmission für Laserlicht auf, dass keine Verschweißung von Formteilen entsprechend dem in EP-A 0 751 865 beschriebenen Verfahren möglich ist. Noch weitergehende Reduzierung der Rußkonzentration führt zwar zu einer Erhöhung der Transmission, geht jedoch stark zu Lasten eines gleichmäßigen Farbeindruckes für das gesamte Werkstück.

Wünschenswert ist eine möglichst einheitliche Farbgebung der zu verschweißenden Fügepartner bei möglichst guter Oberflächenqualität. Gute Oberflächenqualität bedeutet hier vor allem möglichst glatte Oberfläche mit hohem Glanz.

Es besteht daher die Aufgabe, dunkle, lasertransmittierende Formmassen für die Herstellung von Formteilen mit hoher Oberflächenqualität, die sich im Lasedurchstrahlverfahren gut mit laserabsorbierenden Formteilen verbinden lassen, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform beide Formteile für das menschliche Auge eine sehr ähnliche optische Erscheinung hinsichtlich Farbe und Oberflächenqualität aufweisen, zu finden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass durch Kombination von mehreren nicht schwarzen Farbmitteln in einer thermoplastischen Formmasse Formteile mit einem schwarzer Farbeindruck (vergleichbar einer Einfärbung mit Ruß) und sehr guter Oberflächenqualität hergestellt werden können, deren Lasertransparenz im Bereich von nicht eingefärbtem Material liegt, und die daher gut mit einem laserabsorbierenden Fügepartner verschweißt werden können.

Die Kombination der Farbmittel ist für den schwarz eingefärbten Formkörper der vom Laser durchstrahlt wird so zu wählen, dass die Transmission im VIS Spektralbereich (Wellenlängenbereich des Lichtes von 400 nm bis 700 nm), zumindest in spektralen Teilbereichen < 10% ist und im NIR-Bereich (Wellenlängenbereich des Lichtes von 700 nm bis 1200 nm) >10%. Vorzugsweise sollte die Transmission im NIR >20% und die Transmission im VIS < 5% betragen, besonders bevorzugt < 1% (VIS) und > 30% (NIR).

Die Farbmittel sind so zu kombinieren, dass bei Verwendung in einer nichtstreuenden Matrix die Extinktion bei 1 mm Schichtdicke im VIS-Bereich $E \geq 2$ und im NIR-Bereich $E \leq 2$ beträgt. Bevorzugt beträgt die Extinktion bei 1 mm Schichtdicke im VIS-Bereich $E > 2,5$ bei $E < 1$ im NIR-Bereich und besonders bevorzugt $E > 3$ im VIS-Bereich bei $E < 0,1$ im NIR-Bereich.

Gegenstand der Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen, die mit Kombination von mindestens zwei Farbmitteln so eingefärbt sind, dass ein dunkler Farbeindruck (Normfarbwert $Y < 30$, bevorzugt $Y < 20$, besonders bevorzugt $Y < 10$) der Formmasse resultiert und dass im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ($\leq 10\%$) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von > 10% bei Bestrahlen mit LASER-Licht auftritt.

Bevorzugt sind Formmassen, die im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ($\leq 5\%$) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von >20% aufweist und die Formmasse einen dunklen Farbeindruck (Normfarbwert $Y < 30$, bevorzugt $Y < 20$, besonders bevorzugt $Y < 10$) liefert.

Besonders bevorzugt sind Formmassen, die im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ($\leq 1\%$) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von >30% aufweist und einen dunklen Farbeindruck (Normfarbwert $Y < 30$, bevorzugt $Y < 20$, besonders bevorzugt $Y < 10$) liefert.

Die Lösung ist auf alle lasertransparenten Kunststoffe anwendbar, insbesondere auf Polyamide und thermoplastische Polyester.

Als Polymermatrix eignen sich Polymere oder Copolymere, z. B. auf Basis von Polyalkylenterephthalaten, aromatischen Polyestern, Polyamid, Polycarbonat, Polycrylat, Polymethacrylat, ABS-Pfropfpolymerisate, Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyoxymethylen, Polyimid, Polyether und Polyetherketone, die einzeln oder als Blend aus verschiedenen Polymeren eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Polyamide können nach verschiedenen Verfahren hergestellt und aus sehr unterschiedlichen Bausteinen synthetisiert werden und im speziellen Anwendungsfall allein oder in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln, Stabilisatoren, polymeren Legierungspartnern (z. B. Elastomeren) oder auch Verstärkungsmaterialien (wie z. B. mineralischen Füllstoffen oder Glasfasern), zu Werkstoffen mit speziell eingestellten Eigenschaftskombinationen ausgerüstet werden. Geeignet sind auch Blends mit Anteilen von anderen Polymeren z. B. von Polyethylen, Polypropylen, ABS. Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Zusatz von Elastomeren verbessern, z. B. im Hinblick auf die Schlagzähigkeit von z. B. verstärkten Polyamiden. Die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten ermöglicht eine sehr große Zahl von Produkten mit unterschiedlichsten Eigenschaften.

Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine, verschiedene Kettenregler zur Einstellung eines angestrebten Molekulargewichtes oder auch Monomere mit reaktiven Gruppen für später beabsichtigte Nachbehandlungen eingesetzt werden.

Die technisch relevanten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden laufen ausnahmslos über die Polykondensation in der Schmelze. In diesem Rahmen wird auch die hydrolytische Polymerisation von Lactamen als Polykondensation verstanden.

DE 199 60 104 A 1

Bevorzugte Polyamide sind teilkristalline Polyamide, die ausgehend von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder Lactamen mit wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können.

Als Ausgangsprodukte kommen aliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, aliphatische und/oder aromatische Diamine wie z. B. Hexamethylendiamin, 1,9-Nonandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, die isomeren Diamino-dicyclohexylmethane, Diaminodicyclohexylpropane, Bis-aminomethyl-cyclohexan, Phenylendiamine, Xylylendiamine, Aminocarbonsäuren wie z. B. Aminocapronsäure, bzw. die entsprechenden Lactame in Betracht. Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen.

Besonders bevorzugt werden Caprolactame, ganz besonders bevorzugt ε-Caprolactam eingesetzt.

10 Besonders geeignet sind weiterhin die meisten auf PA6, PA66 und anderen aliphatischen oder/und aromatischen Polyamiden bzw. Copolyamiden basierenden Compounds, bei denen auf eine Polyamidgruppe in der Polymerkette 3 bis 11 Methylengruppen kommen.

Die erfundungsgemäß hergestellten Polyamide können auch im Gemisch mit anderen Polyamiden und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

15 Zusätzlich können die Polyamidformmassen noch Brandschutzmittel wie z. B. Phosphorverbindungen, organische Halogenverbindungen, Stickstoffverbindungen und/oder Magnesiumhydroxid, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel wie z. B. Gleitmittel, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Schlagzähmodifikatoren wie z. B. Kautschuke oder Polyolefme u. ä. enthalten, vorausgesetzt, dass diese keine zu starke Absorption im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lasers aufweisen.

20 Als faserförmige Verstärkungsstoffe neben Glasfasern kommen Aramidfasern, Mineralfasern und Whisker in Betracht. Als geeignete mineralische Füllstoffe seien beispielhaft Kalziumcarbonat, Dolomit, Kalziumsulfat, Glimmer, Fluorglimmer, Wollastonit, Talkum und Kaolin genannt. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können die faserförmigen Verstärkungsstoffe und die mineralischen Füllstoffe oberflächenbehandelt sein.

Die Zugabe der Füllstoffe kann vor, während oder nach der Polymerisation der Monomere zum Polyamid erfolgen. Erfolgt die Zugabe der erfundungsgemäßen Füllstoffe nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Polyamidschmelze in einem Extruder. Erfolgt die Zugabe der erfundungsgemäßen Füllstoffe vor oder während der Polymerisation, so kann die Polymerisation Phasen umfassen, in denen in Gegenwart von 1 bis 50 Gewichtsprozent Wasser gearbeitet wird.

30 Die Füllstoffe können bei der Zugabe schon als Partikel mit der letztendlich in der Formmasse auftretenden Partikelgröße vorliegen. Alternativ können die Füllstoffe in Form von Vorstufen zugegeben werden, aus denen die letztendlich in der Formmasse auftretenden Partikel erst im Laufe der Zugabe bzw. Einarbeitung entstehen.

Als Brand- oder Flammeschutzmittel kommen beispielsweise roter Phosphor (DE-A-37 13 746 A 1 (= US-A-4 877 823) und EP-A-299 444 (= US-A-5 081 222), bromierte Diphenyle oder Diphenylether in Kombination mit Antimontrioxid und chlorierte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe (Dechlorane® plus von Occidental Chemical Co.), bromierte Styrol-Oligomere (z. B. in DE-A-27 03 419) und kernbromierte Polystyrole (z. B. Pyro-Chek 68® von FERRO Chemicals) in Frage.

Als Synergist zu den genannten Halogenverbindungen werden z. B. Zinkverbindungen oder Eisenode eingesetzt.

Als weitere Alternative haben sich vor allem Melaminsalze als Flammeschutzmittel besonders für unverstärkte Polyamide bewährt.

40 Darüberhinaus hat sich Magnesiumhydroxid als Flammeschutzmittel für Polyamid seit langem bewährt.

Die Polyamid-Formmassen können neben Glasfasern zusätzlich kautschukelastische Polymerivate enthalten (oft auch als Schlagzähmodifikator, Elastomer oder Kautschuk bezeichnet).

Der erfundungsgemäßen teilaromatische Polyester sind ausgewählt aus der Gruppe Derivate der Polyalkylenterephthalate, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Polyethylenterephthalate, der Polytrimethylenterephthalate und der Polybutylenterephthalate, besonders bevorzugt der Polybutylenterephthalat, ganz besonders bevorzugt des Polybutylenterephthalats.

Unter teilaromatischem Polyester versteht man Materialien, die neben aromatischen Molekülteilen auch aliphatische Molekülteile enthalten.

50 Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäure oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. Dimethylester oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

55 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise 90 Mol.-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol.%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Propandiol-1,3- und/oder Butandiol-1,4-reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclobexandieissäure.

60 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Propandiol-1,3- bzw. Butandiol-1,4-glykolresten bis zu 20 Mol.-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-bis-(3-β-hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

DE 199 60 104 A 1

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z. B. in der DE-A 19 00 270 und der US-A 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele für bevorzugte Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylethan und -propan und Pentaerythrit.

Bevorzugt ist die Verwendung von nicht mehr als 1 Mol.-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente. 5

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Propandiol-1,3 und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind (Polyethylen- und Polybutylenterephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate. 10

Die Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine intrinsische Viskosität von ca. 0,4 bis 1,5, vorzugsweise 0,5 bis 1,3, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1 : 1 Gew.-Teile) bei 25°C.

Weiterhin können die teilaromatischen Polyester Zusatzstoffe wie z. B. Füll- und Verstärkungsstoffe wie z. B. Glasfasern oder mineralische Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren, Fließhilfsmittel, Antistatika, und andere übliche Additive enthalten. 15

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe und Verstärkungsstoffe für die erfundungsgemäßen Formmassen können Glasfasern, Glaskugeln, Glasgewebe, Glasmatten, Aramidfasern, Kaliumtitannat-Fasern, Naturfasern, amorphe Kiesel säure, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Feldspat, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Kaolin, Wollastonit, u. a. zugesetzt werden, die auch oberflächenbehandelt sein können. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind handelsübliche Glasfasern. Die Glasfasern, die im allgemeinen einen Faserdurchmesser zwischen 8 und 18 µm haben, können als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern zugesetzt werden, wobei die Fasern mit einem geeigneten Schlichtestystem und einem Haftvermittlersystem z. B. auf Silanbasis ausgerüstet sein können. 20

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe. Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägter nadelförmiger Struktur verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls oberflächenbehandelt sein. 25

Vorzugsweise enthält die Polyester-Formmasse 0 bis 50 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 40, insbesondere 10 bis 30 Gew.-Teile Füll- und/oder Verstärkungsstoffe zugesetzt. Es lassen sich ebenfalls Polyesterformmassen ohne Füll- und/oder Verstärkungsstoffe verwenden. 30

Als Flammeschutzmittel sind handelsübliche organische Verbindungen oder Halogenverbindungen mit Synergisten oder handelsübliche organische Stickstoffverbindungen oder organisch/anorganische Phosphorverbindungen geeignet. Auch mineralische Flammeschutzadditive wie Magnesiumhydroxid oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrate (z. B. DE-A 42 36 122) können eingesetzt werden. Als halogenhaltige, insbesondere bromierte und chlorierte Verbindungen seien beispielhaft genannt: Ethylen-1,2-bistetrabromphthalimid, epoxidiertes Tetrabrombisphenol A-Harz, Tetrabrombisphenol-A-oligocarbonat, Tetrachlorbisphenol-A-oligocarbonat, Pentabrompolyacrylat, bromiertes Polystyrol. Als organische Phosphorverbindungen sind die Phosphorverbindungen gemäß WO 98/17720 geeignet, z. B. Triphenylphosphat (TPP) Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) einschließlich Oligomere (RDP) sowie Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat einschließlich Oligomere (BDP), Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat und deren Mischungen. Als Stickstoffverbindungen kommen insbesondere Melamin und Melamincyanurat in Frage. Als Synergisten sind z. B. Antimonverbindungen, insbesondere Antimontrioxid und Antimonpentoxid, Zinkverbindungen, Zinnverbindungen wie z. B. Zinnstannat und Borate geeignet. Kohlenstoffbildner und/oder Tetrafluorethylenpolymerisate können zugesetzt werden. 40

Die erfundungsgemäßen teilaromatischen Polyester können übliche Additive, wie Mittel gegen Wärmezersetzung, Mittel gegen Wärmevernetzung, Mittel gegen Beschädigung durch ultraviolettes Licht, Weichmacher, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, ggf. weitere Stabilisatoren enthalten. 45

Die erfundungsgemäßen teilaromatischen Polyesterformmassen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in üblichen Aggregaten wie z. B. Innenkettern, Extrudern, Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert. Bei dem Schmelzcompoundier- oder Schmelzextrudierschritt lassen sich weitere Zusätze wie z. B. Verstärkungsstoffe, Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, und andere Additive zusetzen. 50

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmasse genannt. 55

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel sowie andere Farbmittel zugesetzt werden, falls diese nicht im Bereich des verwendeten Lasers absorbieren. Andernfalls dürfen sie nur in so geringen Mengen eingesetzt werden, dass zumindest noch eine teilweise Transmission des Laserlichtes möglich ist. 60

Als Keimbildungsmittel können z. B. Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt Esterwachse, Penterithytstearat (PETS), langkettige Fettsäuren (z. B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z. B. 65

DE 199 60 104 A 1

Ca- oder Zn-Stearat) sowie Amidderivate (z. B. Ethylen-bis-stearylamin) oder Montanwachse sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

5 Besonders bevorzugt ist der zusätzliche Einsatz von kautschukelastischen Polymerisaten (oft auch als Schlagzähmodifikator, Elastomer oder Kautschuk bezeichnet).

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate, die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobutene, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

10 Derartige Polymere werden z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag), Stuttgart, 1961), Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C. B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers; London, 1977) beschrieben.

Weiterhin können auch Mischungen von Kautschuktypen eingesetzt werden.

15 Als Farbmittel eignen sich sowohl organische als auch anorganische Pigmente und/oder Farbstoffe. Ruß ist gegebenenfalls in sehr geringen Mengen (bevorzugt < 0,2 Gew.-%) Bestandteil der Pigmentmischung. Die Pigmente/ Farbstoffe und / oder Ruße können gegebenenfalls auch als Batch eingesetzt werden.

Beispiele für anorganische Pigmente sind Antimontrioxid, Antimonpentoxid, basisches Bleicarbonat, basisches Bleisulfat oder Bleisilikat, Lithopone, Titandioxid (Anatas, Rutile), Zinkoxid, Zinksulfid, Metalloxide wie Berlinerblau, Bleichromat, Bleisulfochromate, Chromantimon-titanat, Chromoxide, Eisenoxide, Kobaltblau, Kobaltchromblau, Kobalt-nickelgrau, Manganblau, Mangangrau, Mangangrau, Molybdatorange, Molybdatrot, Nickelantimon-titanat, Ultramarinblau, sowie Metallsulfide wie Antimontrisulfid, Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfoselenide, Zirkonsilikate, Zirkonvanadiumblau, Zirkonphasodymgelb.

20 Beispiele für organische Pigmente sind Antrachinon-, Azo-, Azomethin-, Benzanthron-, Chinacridon-, Chinophthalon-, Dioxazin-, Flavanthon-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Methin-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthon-, Pyrrolopyrrol-, Thioindigopigmente sowie Metallkomplexe von z. B. Azo-, Azomethin-, Methinfarbstoffen oder Metallsalzen von Azoverbindungen.

25 Als polymerlösliche Farbstoffe eignen sich beispielsweise Dispersionsfarbstoffe, wie solche der Anthrachinonreihe, beispielsweise Alkylamino-, Amino-, Arylamino-, Cyclohexylamino-, Hydroxy-, Hydroxyamino- oder Phenylmercaptoanthrachinone, sowie Metallkomplexe von Azofarbstoffen, insbesondere 1 : 2-Chrom- oder Kobaltkomplexe von Monoazofarbstoffen, sowie Fluoreszenzfarbstoffe, zum Beispiel solche aus der Benzthiazol-, Cumann-, Oxarin- oder Thiazinreihe.

Die polymerlöslichen Farbstoffe können auch in Kombinationen mit Füllern und/oder Pigmenten, insbesondere mit anorganischen Pigmenten wie Titandioxid eingesetzt werden.

30 Erfindungsgemäß können Pigmente und/oder polymerlösliche Farbstoffe verwendet werden. Die verwendeten Farbstoffe oder Pigmente dürfen im NIR-Spektralbereich keine oder nur eine sehr geringe Absorption aufweisen und sollten mit den erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Polymeren verträglich sein.

35 Geeignete Pigmentzusätze sind beispielsweise Fettsäuren mit mindestens 12 C-Atomen, wie Behensäure oder Stearin-säure, deren Amide, Salze oder Ester, wie Aluminiumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, oder Magnesiumbehenat, sowie quartäre Ammoniumverbindungen, wie Tri-(C₁-C₄)-alkylbenzylammoniumsalze, Wachse, wie Polyethylenwachs, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, hydriertes oder dimerisiertes Kolophonium, C₁₂-C₁₈-Paraffindisulfonsäuren oder Alkylphenole.

40 Erfindungsgemäß bevorzugt sind Farbstoffe vom Pyrazolon-, Perinon- und Anthrachinontyp, weiterhin vom Methin-, Azo- und Cumann-Typ.

Ebenfalls bevorzugt sind die metallhaltigen Pigmente, wie die anorganischen Pigmente und die Metallkomplexe von 45 Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, Azomethin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyrrolopyrrol- und Thioindigo-Farbstoffen und Wismut-Vanadat.

Weiterer Gegenstand der Anmeldung sind Formteile aus der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmasse und die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmasse zur Herstellung von Formteilen, die durch Laserdurchstrahlschweißen mit anderen Formteilen verbunden werden.

50 Weiterer Gegenstand sind verbundene Formteile, die durch Laserdurchstrahlschweißen gefügt wurden und bei denen mindestens ein Teil aus der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmasse besteht.

Beispiele

55 Unverstärktes PA 6 (Durethan B30S, Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, rel. Viskosität = 3,0) bzw. glasfaserverstärktes PA 6 (Durethan BKV30, Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, rel. Viskosität = 3,0) und glasfaserverstärktes PA 66 (Durethan AKV 30, Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, rel. Viskosität = 3,0) wurden mit Ruß (Vergleichsversuche, Verwendung von Masterbatchen) bzw. Mischungen organischer Farbmittel physikalisch vermischt und durch Compoundierung auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 32 der Fa. Werner und Pfeiderer) bei Massetemperaturen von 260 bis 300°C homogen eingefärbt. Die Schmelze wurde anschließend durch ein Wasserbad abgesponnen und granuliert. Alle Viskositätsmessungen wurden in m-Kresol (1%ige Lösung, T = 25°C) durchgeführt.

60 Das erhaltene Granulat wurde auf einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg 320-210-500 unter formmasseüblichen Bedingungen (Massetemperaturen von 250 bis 290°C, Werkzeugtemperaturen von 70 bis 90°C) für Lasertransmissionsmessungen und Schweißversuche zu 2 mm bzw. 4 mm dicken Farbmusterplatten (60 mm × 40 mm) verarbeitet.

65 Beispiele für Zusammensetzung und Eigenschaften von erfindungsgemäßen Formmassen bzw. von Vergleichsmaterial sind in Tabellen 1 bis 4 angegeben.

DE 199 60 104 A 1

Tabelle 1

Zusammensetzung der Formmassen

		BSP 1/G	KSP 2/G	WP 1/G	WP 2/G	WP 3/G	WP 4/G	BSP 5/G	BSP 6/G	WP 5/G	WP 6/G
PA6 1)	Gew. [%]	97,77	99,62	99,8	99,9	69,8	69,9	69,77	69,62	100	70
Ruß 2)	Gew. [%]	-	-	0,2	0,1	0,2	0,1				
Glasfaser 3)	Gew. [%]					30	30	30	30		30
Macrolex Gelb 3G ⁴⁾	Gew. [%]	0,04	0,06		-			0,04	0,06		
Macrolex Rot EG ⁵⁾	Gew. [%]	0,12	0,20		-			0,12	0,20		
Macrolex Grün 5B ⁶⁾	Gew. [%]	0,07	0,12		-			0,07	0,12		

Durchführung und Ergebnisse der Lasertransmissionsmessungen

Die Musterplatten aus dem IR-Laser-absorbierenden und dem IR-Laser-transparenten Material wurden beide mit einer Transmissionsmessanordnung, bestehend aus einem Spektralphotometer und einer Photometerkugel, vermessen, die sowohl direkt transmittiertes Licht als auch gestreutes Licht erfassst. Für die IR-Laser-absorbierenden Proben werden im NIR-Spektralbereich zwischen 800 und 1200 nm Messwerte von <0,1% erhalten, während das IR-Lasertransparente Material ein Transmissionsniveau von typischerweise 20 bis 70% aufweist.

5
10
15
20
25

30
35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Ergebnisse der Transmissionsmessungen*

		Bsp. 1	Bsp. 2	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3	Vgl. 4	Bsp. 3	Bsp. 4	Vgl. 5	Vgl. 6
5	Wellenlänge [nm]	Proben-dicke [mm]									
10	400	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
15	500	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
20	600	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
25	700	2	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	53
30	800	2	49	48	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	48	47	56
35	900	2	55	55	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	54	54	58
40	1000	2	59	60	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	58	59	61
45	1100	2	62	63	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	61	62	63
50	1200	2	45	45	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	48	49	45
55	1300	2	64	64	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	64	65	64
	1400	2	53	54	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	56	57	53
	400	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
	500	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
	600	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
	700	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	30
	800	4	26	24	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	22	21	36
	900	4	31	30	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	27	28	36
	1000	4	35	34	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	30	31	37
	1100	4	37	37	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	33	34	38
	1200	4	16	16	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	19	19	16
	1300	4	36	36	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	36	37	36
	1400	4	24	24	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	27	28	23

*Gesamttransmission [%], Messgerät PE Lambda900, 0°/diffus, Ref. Luft T=100%,
Messung teilweise mit Abschwächer

Da es sich bei allen Proben um sehr stark streuendes Material handelt, wurde die Gesamttransmission als Summe aus direkter und diffuser Transmission ausgewertet.

Die Proben entsprechend den Vergleichsbeispielen weisen bei 1000 nm und im benachbarten Wellenlängenbereich praktisch keine Transmission sondern eine fast vollständige Absorption auf, während die erfundungsgemäß eingefärbten Proben Bsp. 1 bis 4 eine noch hohe Transmission zeigen, wobei dies die Gesamttransmission (bestehend vorwiegend aus diffusen Strahlungsanteilen) ist. Die Messwerte für die Transmission der erfundungsgemäß eingefärbten Proben liegen nur geringfügig unter den Werten, die für nicht eingefärbtes Material Vgl. 5 und 6 gemessen wurden.

Zusätzlich zur Vermessung der PA-Proben wurde die Transmission von 1 und 4 mm dicken Farbmusterplättchen aus

DE 199 60 104 A 1

Polycarbonat, eingefärbt mit erfundungsgemäßen Farbmittelkombinationen entsprechend Beispiel 1 und 2 bestimmt. Als Referenzmaterial diente nicht eingefärbtes Polycarbonat. Da mit Polycarbonat keine Streuung auftritt, lässt sich hier ein schichtdickenunabhängiger Extinktionskoeffizient bestimmen, der bei den beiden untersuchten erfundungsgemäßen Einfärbungen für den VIS-Spektralbereich (400 nm bis 700 nm) bei $E>4$ und für den NIR-Spektralbereich (700 nm bis 1200 nm) bei $E<0.002$ liegt.

5

Durchführung und Ergebnisse der Laserschweißversuche

Zur Überprüfung der Eignung der Formmassen für Laserdurchstrahlschweißen wurden Schweißversuche mit einem Nd-Yag Laser durchgeführt. Die laserstrahltransparenten Musterplatten wurden auf eine Breite von 20 mm gesägt.

10

Die Proben wurden in eine Vorrichtung gespannt und im T-Stoß wie in der Abb. 1 zu sehen miteinander gefügt. Die 2mm Proben wurden mit ca. 20 Watt mit 6 mm/s und 2 Scans und die 4 mm Proben mit ca. 35 Watt und 4 Scans geschweißt.

Ein Scan bedeutet das Abfahren der kompletten Breite der Probe mit aktiviertem Laserstrahl.

15

Die als T-Stoß geschweißten Proben wurden wie in Abb. 2 dargestellt in einem Zugversuch bis zum Bruch belastet.

Die dabei gemessene Kraft wurde über die Schweißfläche zu einer Zugfestigkeit umgerechnet. Die erzielten Festigkeitswerte liegen auf einem guten Niveau.

20

Tabelle 3

Ergebnisse der Zugversuche an laserdurchstrahlgeschweißten Platten

		Zugfestigkeit in N/mm ²	
		Wanddicke	
Materialpaarung		2mm	4mm
Material 1*	Material 2		
Bsp.3	Vgl. 3	46,1	75,9
Bsp. 4	Vgl. 3	47,3	68,4
Bsp. 3	Vgl. 4	50,0	74,6
Bsp. 4	Vgl. 4	39,2	63,1
Vgl.4	Vgl. 3	Nicht verschweißbar	Nicht verschweißbar
Vgl. 3	Vgl. 3	Nicht verschweißbar	Nicht verschweißbar

25

* Als Material 1 wird hier das Formteil/Material verstanden, das zuerst mit dem Laserstrahl in Kontakt kommt.

50

Die Beurteilung der Oberflächenqualität erfolgte durch Glanzmessung an mittig über Stangenanguss angespritzten Rechteckplatten ($155 \times 75 \times 2 \text{ mm}^3$). Zur besseren Differenzierung wurden die Platten unter unterschiedlichen Einspritzgeschwindigkeiten gefertigt, wobei erfahrungsgemäß die Oberflächenqualität, d. h. vor allem der Oberflächenglanz, von unverstärktem PA 6 und von glasfaser verstärktem PA6 bei sonst konstant gehaltenen Verarbeitungsbedingungen mit steigender Einspritzgeschwindigkeit zunimmt. Aus Tab. 4 wird klar ersichtlich, dass mit den erfundungsgemäß eingefärbten Polyamidformmassen bei niedrigen Einspritzgeschwindigkeiten Platten mit höherem Oberflächenglanz resultieren als mit Formmassen, die mit herkömmlichen Farbmitteln (Ru8) eingefärbt sind.

55

60

65

DE 199 60 104 A 1

Tabelle 4

Ergebnisse der Glanzmessung nach DIN 67530

	Vgl. 3	Vgl. 4	Bsp. 3	Bsp. 4
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]				
10	1	1	4	6
20	3	3	26	26
30	6	8	42	44
40	12	15	43	52
50	18	23	43	47
60	25	29	44	46
70	30	37	41	48

Die Beurteilung des dunklen Farbeindruckes erfolgte durch farbmétrische Charakterisierung der bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 50 mm/s hergestellten Rechteckplatten mit einem Spektralphotometer Ultra Scan XL der Fa. Hunter. Die Reflexionsmessungen wurden bei polychromatischer Probenbeleuchtung mit der Meßgeometrie $0^\circ/8^\circ$ mit Glanz für die Normlichtart D65/10° nach DIN 5033 durchgeführt. Als dunkel werden Farben mit Normfarbwerten $Y < 30$, bevorzugt < 20 , besonders bevorzugt < 10 empfunden.

Tabelle 5

Ergebnisse der farbmétrischen Charakterisierung

	Vgl. 3	Vgl. 4	Bsp. 3	Bsp. 4
Normfarbwert Y	4,89	4,91	4,59	4,57

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, die mit Kombinationen von mindestens zwei Farbmitteln so eingefärbt sind, dass ein dunkler Farbeindruck (Normfarbwert $Y < 30$) der Formmasse resultiert und dass im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ($\leq 10\%$) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von $>10\%$ bei Bestrahlung mit LASER-Licht auftritt.
2. Formmasse nach Anspruch 1, die im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ($\leq 5\%$) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von $>20\%$ aufweist und die Formmasse einen dunklen Farbeindruck (Normfarbwert $Y < 30$) liefert.
3. Formmasse nach Anspruch 1, die im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ($\leq 1\%$) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von $>30\%$ aufweist und einen dunklen Farbeindruck (Normfarbwert $Y < 30$) liefert.
4. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 enthaltend Polyamide und/oder Polyester und/oder 10 bis 60% Glasfasern.
5. Thermoplastische Formmasse gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Farbmittelkombination ausgewählt sind aus den Farbstoffen vom Pyrazolon-, Perinon- und Anthrachinon-, Methin-, Azo-, Cumann-Typ und/oder metallhaltigen Pigmenten, wie anorganische Pigmente und Metallkomplexen von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, Azoreithin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyrrolotyrrol- und Thioindigo-Typ und Wismut-Vanadat.
6. Formteile aus thermoplastischen Formmassen gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche.
7. Verwendung von Formmassen nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche zur Herstellung von

DE 199 60 104 A 1

Formteilen, die durch Laserdurchstrahlschweißen mit anderen Formteilen verbunden werden.

8. Verbundene Formteile die durch Laserdurchstrahlschweißen gefügt wurden und bei denen mindestens ein Teil aus einer thermoplastischen Formmasse gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche besteht.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

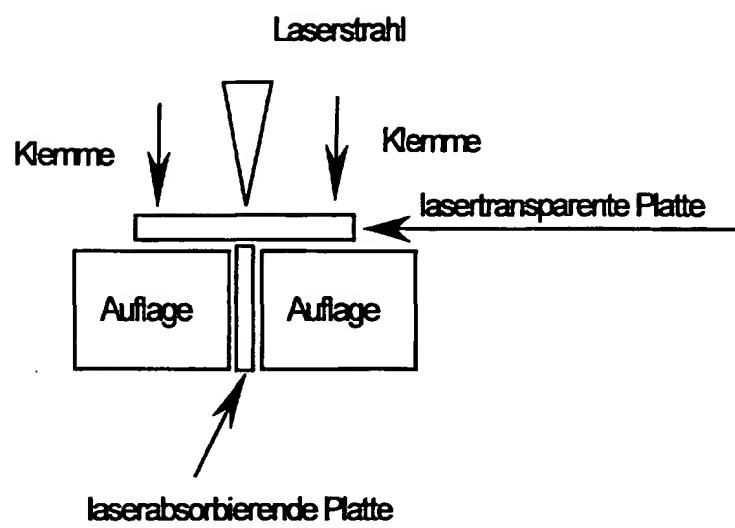


Abbildung 1

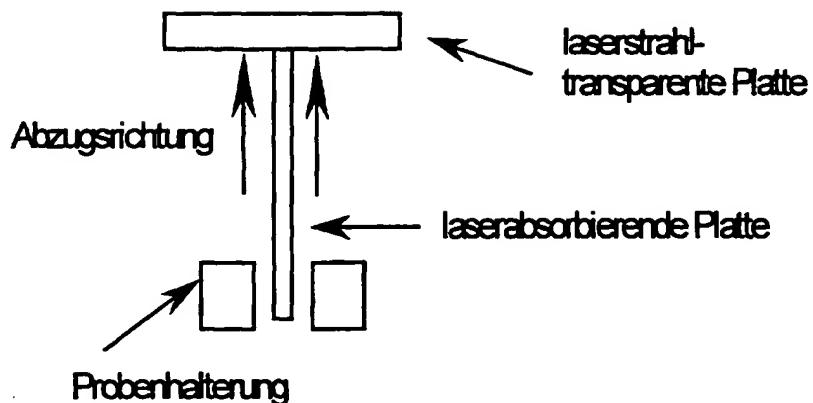


Abbildung 2

DERWENT-ACC-NO: 2001-542719

DERWENT-WEEK: 200301

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic molding material suitable for laser transmission welding, e.g. for production of suction pipes, contains at least two dyes giving low transmission in the visible range and high transmission for near-IR laser light

INVENTOR: BOTZEN, M; ELSCHNER, A ; JOACHIMI, D ; KRAUSE, F ; MAGERSTEDT, H

PATENT-ASSIGNEE: BAYER AG[FARB]

PRIORITY-DATA: 1999DE-1060104 (December 14, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
EP 1258506 A1 C08K 003/00	November 20, 2002	G	000
DE 19960104 A1 C08J 003/28	June 21, 2001	N/A	013
WO 200144357 A1 C08K 003/00	June 21, 2001	G	000
AU 200120040 A C08K 003/00	June 25, 2001	N/A	000
BR 200016387 A C08K 003/00	August 20, 2002	N/A	000
EP 1240243 A1 C08K 003/00	September 18, 2002	G	000
CZ 200202080 A3 C08K 003/00	November 13, 2002	N/A	000

DESIGNATED-STATES: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 1258506A1 2000	Div ex	2000EP-0983211	December 4,
EP 1258506A1 2000	N/A	2002EP-0016828	December 4,
EP 1258506A1 DE 19960104A1 14, 1999	Div ex N/A	EP 1240243 1999DE-1060104	N/A December
WO 200144357A1 2000	N/A	2000WO-EP12159	December 4,
AU 200120040A 2000	N/A	2001AU-0020040	December 4,
AU 200120040A BR 200016387A 2000	Based on N/A	WO 200144357 2000BR-0016387	N/A December 4,

	WO 200144357	N/A		
EP 1240243A1	N/A	2000EP-0983211	December 4, 2000	
EP 1240243A1	N/A	2000WO-EP12159	December 4, 2000	
EP 1240243A1	Based on	WO 200144357	N/A	
CZ 200202080A3	N/A	2000WO-EP12159	December 4, 2000	
CZ 200202080A3	N/A	2002CZ-0002080	December 4, 2000	
CZ 200202080A3	Based on	WO 200144357	N/A	

INT-CL (IPC): B29C065/16, C08J003/28, C08K003/00, C08K005/00,
C08L067/00, C08L077/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19960104A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Thermoplastic molding materials containing at least two dyes, so that the material has a dark color (standard value Y = less than 30) with little or no transmission (not more than 10%) in the visible range (400-700 nm) at a layer thickness of 0.4-5 mm and a transmission of more than 10% in at least some parts of the range 700-1200 nm when irradiated with laser light.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

- (a) molded parts made of these materials;
- (b) composite molded parts bonded by laser transmission welding, in which at least one component consists of material as described above.

USE - For the production of molded parts which can be bonded with other parts by laser transmission welding (claimed). Applications include, e.g. suction pipes for motor vehicles.

ADVANTAGE - Dark-colored, laser-transmitting thermoplastic molding materials, enabling the production of black molded parts with very good surface quality and a laser transparency similar to that of the unpigmented material, thus facilitating welding with a laser-absorbing joint partner.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

DERWENT-CLASS: A23 A88 E24

CPI-CODES: A11-C01B; E25; E35-M; E35-N;